

**PROTECTIVE FOR OXIDATIVE STRESS****Publication number:** JP2001010954**Publication date:** 2001-01-16**Inventor:** OTSUKA YUZABURO; SHIMAMURA YOSHIKAZU**Applicant:** OTSUKA SANGYO KK**Classification:**

**- International:** A61K31/28; A61K31/282; A61P39/06; A61K31/28;  
A61P39/00; (IPC1-7): A61K31/28; A61K31/282;  
A61P39/06; A61K31/282; A61K31/28

**- European:****Application number:** JP19990183530 19990629**Priority number(s):** JP19990183530 19990629**Report a data error here****Abstract of JP2001010954**

**PROBLEM TO BE SOLVED:** To obtain a protective for an oxidative stress caused by excessive active oxygen, to be concrete, a cosmetic, food, health promoting/keeping agent, health food, etc., by making the protective include platinum colloid and palladium colloid. **SOLUTION:** This protective comprises platinum colloid and palladium colloid in the formulating ratio of platinum colloid to palladium colloid of preferably 3:1 to 1:3, more preferably 2:1 to 1:2, especially preferably about 2:3. The amount of platinum colloid and palladium colloid formulated in the protective, health promoting/keeping agent or health food is preferably  $\geq 20$  ppm ( $2 \times 10^{-5}$  g in 1 g of product). In the case of the protective, the protective is in the form of oral administration or coating administration.

---

Data supplied from the esp@cenet database - Worldwide

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2001-10954

(P2001-10954A)

(43) 公開日 平成13年1月16日 (2001.1.16)

(51) Int.Cl. <sup>7</sup>	識別記号	F I	テームコード <sup>*</sup> (参考)
A 6 1 K 31/28		A 6 1 K 31/28	4 C 2 0 6
31/282		31/282	
A 6 1 P 39/06		A 6 1 P 39/06	
// (A 6 1 K 31/282			
31: 28)			
審査請求 未請求 請求項の数 8 O L (全 6 頁)			

(21) 出願番号 特願平11-183530

(22) 出願日 平成11年6月29日 (1999.6.29)

(71) 出願人 599090213

大塚産業株式会社

東京都豊島区西池袋 3-25-15

(72) 発明者 大塚 勇三郎

埼玉県所沢市山口2194

(72) 発明者 島村 嘉一

東京都葛飾区小菅 3-10-19

(74) 代理人 100068618

弁理士 尊 経夫 (外1名)

Fターム (参考) 4C206 AA01 AA02 JB13 JB14 MA02

MA04 MA37 MA42 MA47 MA48

MA72 MA83 ZB21 ZC41

(54) 【発明の名称】 酸化ストレスに対する保護剤

(57) 【要約】

【課題】 生体内の過剰な活性酸素により惹起される悪影響を予防するための酸化ストレスに対する保護剤、健康増進・維持剤、健康食品の提供。

【解決手段】 白金とパラジウムの混合コロイド (例えば Pt : Pd = 3 : 1 ~ 1 : 3, 特に 2 : 3) を含む酸化ストレスに対する保護剤 (化粧品, 食品等)。上記混合コロイドを含む健康増進・維持剤 (飲料水, 食品, 外用剤等)。上記混合コロイドを添加した健康食品 (ドリンク剤, 菓子類, ジャム類等)。

## (2) 開2001-10954 (P2001-1 掲JyA)

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 白金とパラジウムのコロイドを含むことを特徴とする酸化ストレスに対する保護剤。

【請求項2】 白金コロイドとパラジウムコロイドとが3:1ないし1:3の割合で混合されている請求項1記載の酸化ストレスに対する保護剤。

【請求項3】 経口摂取されるか、または塗布適用される形態にある請求項1または2記載の酸化ストレスに対する保護剤。

【請求項4】 白金とパラジウムのコロイドを含むことを特徴とする健康増進・維持剤。

【請求項5】 白金コロイドとパラジウムコロイドとが3:1ないし1:3の割合で混合されている請求項4記載の健康増進・維持剤。

【請求項6】 経口摂取されるか、または塗布適用される形態にある請求項4または5記載の健康増進・維持剤。

【請求項7】 白金とパラジウムのコロイドを添加したことを特徴とする健康食品。

【請求項8】 白金コロイドとパラジウムコロイドとが3:1ないし1:3の割合で混合されている請求項7記載の健康食品。

## 【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は酸化ストレスに対する保護剤、より詳しくは白金とパラジウムのコロイドを含む酸化ストレスに対する保護剤、健康増進・維持剤および健康食品に関するものである。

【0002】

【従来の技術】酸素は多くの生物の生命維持に必須の物質であり、生体においてエネルギー産生等の様々な役割を果たしている。このエネルギー産生系や他の反応系において、酸素は酵素、紫外線、他の放射線等の作用により、スーパーオキシドアニオン ( $\cdot O_2^-$ )、一重項酸素 ( $^1O_2$ )、ヒドロキシアニオン ( $\cdot OH$ ) 等の活性酸素となることが知られている。該活性酸素は白血球による殺菌作用、すなわち食細胞が捕食した異物を分解する作用等の面で、生体にとってきわめて重要な役割を果たす反面、上記活性酸素が過剰に生産されると、生体組織自体に障害を起こしたり、生体膜のリン脂質を形成する不飽和脂肪酸、例えばオレイン酸、リノール酸、アラキドン酸等の過酸化を促進して過酸化脂質等の炎症因子の産生を誘発したり、さらに該過酸化脂質と一緒にアルコキシラジカルやヒドロキシラジカルを発生して生体膜を攻撃し、膜障害を起こしたり、有用な種々の酵素類を失活させる恐れがある。一方、生体内には上記活性酸素を失活させる酵素類、例えばスーパーオキシドディスムターゼ (SOD)、カタラーゼ、ペルオキシダーゼ、グルタチオンペルオキシダーゼ等や、抗酸化作用を有する各種ビタミン類、例えば $\alpha$ -トコフェロール

(ビタミンE)等が存在しており、これらの作用により正常な生体維持がなされている。しかしながら、現代の生体を取りまく環境中には上記活性酸素の生体内産生を促す各種化学物質、例えば除草剤、殺虫剤、洗剤、医薬品、各種食品添加物等が多量に存在しており、これら化学物質の影響によって、しばしば上記酵素類やビタミン類等による適切な防御機構の能力を越える活性酸素の発生や過酸化脂質の生成、蓄積が起こり、さらには上記防御機構の欠損が起こる。特に、加齢に伴い、活性酸素に対する防御機構の低下が一般に認識されており、例えばSODについての例を挙げると、40歳以降の壮年期において生体内SOD活性がかなり低下するとの報告がある。活性酸素が体内において異常に増加した場合、過酸化反応の連鎖反応的進行に伴い、生体内には重大な障害、例えば種々の炎症、肝障害、腎障害、胃障害、動脈硬化、溶血、老化ないし老人性痴呆症、網膜症、肺障害、虚血性血管疾患等の各種病理状態が発生する。このように、過剰な活性酸素が生体に悪影響を及ぼすことは認識されているものの、日常口にする食品や肌等に直接塗布する化粧品等に活性酸素の除去作用を積極的に付与するまでには至っていない。21世紀に向けて高齢化がますます進むわが国において、これからの時代は、病気は医者に治療してもらうのではなく、なるべく病気に罹らない体をつくること、つまり、自己防御により病気を予防することがより一層必要とされることは疑いない。そこで、活性酸素に対しても、その除去作用を有する物質を含むことが知られている食品を努めて摂取することもさることながら、活性酸素の除去作用が積極的に付与された食品や化粧品等が簡単に入手、利用できれば、人々の病気の予防や健康増進ないしは維持に大きく貢献するであろう。

【0003】

【発明が解決しようとする課題】本発明はこのような状況を考慮してなされたものであり、過剰な活性酸素により惹起される酸化ストレスに対する保護剤、より具体的には化粧品や食品等、さらには生体内の過剰な活性酸素を分解消去し得る健康増進・維持剤および健康食品等の提供を課題とする。

【0004】

【課題を解決するための手段】本発明者は上記課題を解決するため、種々研究を重ねた結果、白金コロイドとパラジウムコロイドとの組合せが試験管内または生体内に発生した活性酸素を効果的に分解消去し得ることを見出し、さらに様々な検討を加え、本発明を完成させた。すなわち、本発明は以下の酸化ストレスに対する保護剤、健康増進・維持剤および健康食品に関するものである。

(1) 白金とパラジウムのコロイドを含むことを特徴とする酸化ストレスに対する保護剤。

(2) 白金コロイドとパラジウムコロイドとが3:1な

## (3) 開2001-10954 (P2001-1 梅K踏織)

いし1:3の割合で混合されている上記(1)の酸化的ストレスに対する保護剤。

(3) 経口摂取されるか、または塗布適用される形態にある上記(1)または(2)の酸化的ストレスに対する保護剤。

(4) 白金とパラジウムのコロイドを含むことを特徴とする健康増進・維持剤。

(5) 白金コロイドとパラジウムコロイドとが3:1ないし1:3の割合で混合されている上記(4)の健康増進・維持剤。

(6) 経口摂取されるか、または塗布適用される形態にある上記(4)または(5)の健康増進・維持剤。

(7) 白金とパラジウムのコロイドを添加したことを特徴とする健康食品。

(8) 白金コロイドとパラジウムコロイドとが3:1ないし1:3の割合で混合されている上記(7)の健康食品。

【0005】本発明において使用される白金コロイドおよびパラジウムコロイドは、それ自体公知である方法もしくは該方法に類似する方法またはそれらの方法の組合せにより製造できる。例えば、白金コロイドはヘキサクロロ白金(IV)酸水溶液の表面にブンゼンバーナーの外炎をあてて還元するか、該水溶液に保護コロイドとしてリサルビン酸ナトリウム、アラビアゴムまたはゼラチン等を添加し、適当な還元剤、例えばヒドラジンで還元するか、または蒸発皿に蒸留水を入れ、これを冷却しながらこの中に浸した2本の白金線の間で30~100V程度の直流電圧または $10^5$ ~ $10^7$ 程度の高周波の交流電圧の印加によりアークを飛ばせる方法(ブレイジヒ法)により製造できる。また、パラジウムコロイドも同様に、上記白金線をパラジウム線に代えてブレイジヒ法によるか、または適当なパラジウム化合物を火炎または適当な還元剤により還元することにより製造できる。白金コロイドとパラジウムコロイドとの混合割合は特に制限されないが、活性酸素の分解消去の観点から3:1ないし1:3の割合が好ましく、2:1ないし2:1の割合がより好ましく、中でもパラジウムコロイドが白金コロイドに対して少し過剰である割合、例えば2:3程度の割合が特に好ましい。また、本発明の酸化的ストレスに対する保護剤、健康増進・維持剤または健康食品中への白金とパラジウムコロイドの配合量は、本発明の目的、すなわち活性酸素分解消去の作用を示し得る程度の量であれば、特に制限されず、それぞれの製品に応じて種々変化させ得る。通常、ブレイジヒ法等により製造したままの白金コロイド液とパラジウムコロイド液を適当な比率で混合したものをコロイド原液として(通常、蒸留水等の媒体1リットル中に白金およびパラジウムを各々0.5~20g含有する)、該原液をそのまま、または該原液を上記と同じか、または別の媒体で10~500倍に希釈したコロイド希釈液が使用され

る。最終製品中の白金およびパラジウムの各々の配合量は20ppm(製品1g中 $2 \times 10^{-5}$ g)以上であることが好ましい。これ未満であると、活性酸素分解消去作用が十分でないことがある。上限もまた特に制限されないが、3000ppm(製品1g中 $3 \times 10^{-3}$ g)を越えても上記作用はそれほど上昇せず、コスト的に不利になることがある。従って、本発明において、最終製品中の白金およびパラジウムの含有量が各々20~3000ppm、特に100~1000ppmとなるように、白金とパラジウムのコロイドが配合されることが好ましい。本発明の一つの好ましい態様において、最終製品中に白金を200ppm、そしてパラジウムを300ppmの濃度で含有する。なお、各製品の摂取または適用の頻度に応じて上記配合量を適宜変更し得ることはいうまでもない。例えば該製品が1日に1回のみ摂取(適用)される場合、製品あたりのコロイド混合物の配合量を比較的多くすることが好ましく、1日に数回摂取(適用)される場合は製品中のコロイド混合物は比較的小量で十分であろう。本発明において「酸化的ストレス」とは、自然に、例えば生体内のある種の代謝異常により、または人工的な原因、例えば活性酸素を誘導する傾向のある薬剤治療、放射線治療や活性酸素の生体内産生を促す各種物質への環境中での暴露等により、活性酸素の分解消去能が低下しているか、生体内で処理し得る量を越えた活性酸素が生成または蓄積されていることにより、生体が悪影響を受ける可能性のある状態を意味する。

## 【0006】

【発明の実施の形態】本発明の酸化的ストレスに対する保護剤は、白金とパラジウムのコロイドであって、それら両コロイドが好ましくは3:1ないし1:3、特に約2:3の割合で混合されたコロイドを含むものであり、例えば経口摂取される形態か、または塗布適用される形態にある。前者の形態の場合、単独で、または他の調味料等と混合された状態で、マヨネーズ、ソース、ドレッシング等と同様にして各種食品に適用できる他、各種飲料類や菓子類等に混合してもよい。また、上記後者の塗布適用されるものとして、溶液単独で塗布適用されるものの他、各種化粧品、例えばクリーム類、乳液類、化粧水等の基礎化粧品の他、ファンデーション等のメークアップ化粧品、日焼け止め用、防臭用、ニキビ用等の薬用化粧品、シャンプー、ヘアトリートメント、ヘアースタイル剤等の毛髪用化粧品、その他、口腔用化粧品、浴用化粧品、芳香品、エアゾル製品等を挙げることができる。本発明の健康増進・維持剤もまた、白金コロイドとパラジウムコロイドとが好ましくは3:1ないし1:3、特に約2:3の割合で混合された混合コロイドを含むものであり、例えば経口摂取される形態か、または塗布適用される形態にある。これらの健康増進・維持剤は活性酸素に起因する各種障害ないしは疾病を効果的に予防して健康を増進し、そしてその健康を維持す

## (4) 開2001-10954 (P2001-1 梅kA)

る。また、本発明の健康増進・維持剤は老化抑制作用および美容作用を発揮する。さらに、本発明の白金とパラジウムのコロイドを添加した健康食品は、それ自体が食品として適用されるものであり、例えば飲料類（ドリンク剤、ジュース類、飲料水）、菓子類（ゼリー、グミ等）、ジャム・マーマレード類、乳製品（ヨーグルト類）等の形態を採り得、これもまた、活性酸素に起因する各種障害ないしは疾病を効果的に予防し、かつ老化を防ぎ、美容作用を発揮する。

【0007】

【実施例】本発明を実施例に基づいてさらに詳細に説明

白金・パラジウムコロイド液	10.0重量%
流動パラフィン	7.5重量%
ステアリン酸	2.5重量%
ワセリン	5.0重量%
セチルアルコール	1.8重量%
トリエタノールアミン	1.0重量%
ポリオキシエタレンモノオレイン酸エステル	2.1重量%
ポリエチレングリコール	2.8重量%
香料	0.3重量%
防腐剤	0.1重量%
水	残部

実施例2：コールドクリームの調製

以下の各成分をそれぞれ表記の量配合してコールドクリ

白金・パラジウムコロイド液	10.0重量%
スクワラン	36.0重量%
水添ラノリン	6.0重量%
蜜ロウ	7.0重量%
モノグリセリン	2.0重量%
セチルアルコール	4.0重量%
プロピレングリコール	5.0重量%
ポリオキシエチレンソルビタンモノラウリン酸エステル	2.0重量%
香料	0.3重量%
防腐剤	0.1重量%
水	残部

実施例3：化粧水の調製

以下の各成分をそれぞれ表記の量配合して化粧水を調製

白金・パラジウムコロイド液	10.0重量%
エチルアルコール	10.0重量%
プロピレングリコール	4.0重量%
ポリオキシエチレンオレイルアルコールエステル	2.6重量%
ポリエチレングリコール1500	1.5重量%
クエン酸ナトリウム	0.1重量%
香料	0.3重量%
防腐剤	0.1重量%
水	残部

実施例4：ヘアートニックの調製

以下の各成分をそれぞれ表記の量配合してヘアートニッ

白金・パラジウムコロイド液	10.0重量%
エチルアルコール	50.0重量%

するが、本発明は下記の実施例に限定されるものではない。以下の実施例において、白金とパラジウムのコロイド（以下、白金・パラジウムコロイド液と表記）としては、白金コロイドとパラジウムコロイドを2：3の割合で混合したコロイド混合液（蒸留水1リットル中に白金を2g、パラジウムを3g含有する）を用いたが、各製品における配合量（重量%）は該混合液の配合量を示す。

実施例1：乳液の調製

以下の各成分をそれぞれ表記の量配合して乳液を調製した。

ームを調製した。

した。

クを調製した。

## (5) 開2001-10954 (P2001-1 樹4A)

グリセリン	1.0重量%
ポリオキシエチレンオレイルアルコールエステル	2.0重量%
香料	1.0重量%
水	残部

## 実施例5：シャンプーの調製

調製した。

以下の各成分をそれぞれ表記の量配合してシャンプーを

白金・パラジウムコロイド液	10.0重量%
ヤシ油脂肪酸ジエタノールアミド	3.0重量%
トリエタノールアミンラウリルエーテルサルフェート	18.0重量%
ナトリウムラウリルエーテルサルフェート	40.0重量%
ポリオキシエチレンラノリン	2.0重量%
クエン酸	0.5重量%
香料	0.8重量%
防腐剤	0.1重量%
水	残部

## 実施例6：ドリンク剤の調製

調製した。

以下の各成分をそれぞれ表記の量混合してドリンク剤を

白金・パラジウムコロイド液	10.0重量%
ビタミンC	0.8重量%
液糖(70%溶液)	14.0重量%
天然香料	0.5重量%
天然着色料	0.5重量%
蒸留水	残部

## 実施例7：ドレッシングの調製

(酢油ソース)を調製した。

以下の各成分をそれぞれ表記の量混合してドレッシング

白金・パラジウムコロイド液	10.0重量%
食酢	21.6重量%
サラダ油	65.7重量%
食塩	2.7重量%

## 実施例8：ゼリーの調製

度に加温した後、適当な型に流し冷却することにより、ゼリーを調製した。

以下の各成分をそれぞれ表記の量混合した後、60℃程

白金・パラジウムコロイド液	10.0重量%
砂糖	25.0重量%
ゼラチン	2.0重量%
ペクチン	1.0重量%
果汁	1.0重量%
天然香料	0.5重量%
水	残部

## 実施例9：活性酸素消去活性の測定

液

白金・パラジウムコロイド液の活性酸素消去活性をスピントラッピングESR法により評価する。スピントラッピングESR法とは、電子スピン共鳴装置(ESR)とスピントラッピング試薬を組み合わせた測定系で行われる、不対電子を有するラジカル種(活性酸素、遷移金属、有機ラジカル等)を選択的に高感度で検出できる測定法である。測定に際し、以下の試薬を予め準備する。

- (1) 100 mM  $H_2O_2$
- (2) 100 mM DMPO
- (3) 100 mM リン酸緩衝液(pH 7.7)
- (4) 白金・パラジウムコロイド液：上記コロイド混合

(5) 7~12 mM アスコルビン酸

以下の組成からなる3種の試料を調製する。

コントロール試料

DMPO	0.1 ml
$H_2O_2$	0.2 ml
精製水	0.7 ml

アスコルビン酸試料

DMPO	0.1 ml
$H_2O_2$	0.2 ml
リン酸緩衝液	0.1 ml
アスコルビン酸	0.1 ml

## (6) 開2001-10954 (P2001-1 母+■織

精製水 0.5 ml  
白金・パラジウムコロイド試料  
DMPO 0.1 ml  
H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 0.2 ml  
白金・パラジウムコロイド液 0.1 ml  
精製水 0.6 ml

上記各試料をESRセルに移して、ESRキャビティ内で紫外線照射を室温で30秒間行い、次いで照射後のESR信号を定量的に測定する。結果は以下のとおりであった。コントロール試料に対して、30秒間の紫外線照射によって過酸化水素由来のヒドロキシラジカルがDMPOに捕捉され、ESR信号が観測され、紫外線照射によるヒドロキシラジカルの生成が確認された。アスコルビン酸試料に対して、紫外線照射後のESR信号の測定により、コントロール試料に比べESR信号強度の低下が確認された。白金・パラジウムコロイド試料に対してもまた、紫外線照射後のESR信号の測定により、コントロール試料に比べESR信号強度の低下が確認されたが、その低下率はアスコルビン酸試料より格段に高かった。このことから、白金・パラジウムのヒドロキシラジカル消去反応速度はアスコルビン酸に比べ、約100倍の速度定数を有することが確認された。以上の結果から、白金・パラジウムコロイドは、活性酸素の消去に有効であることが確認されているアスコルビン酸に比べ、極めて高い活性酸素分解消去作用を示すことが明らかである。上の評価試験ではアスコルビン酸との比較のために、単純な組成の試料を用いたものを示したが、実施例

1～8の各調製品または他の本発明の白金・パラジウムコロイド液を配合した調製品においても、同様の高い活性酸素消去分解作用を示すことは明らかである。

## 【0008】

【発明の効果】以上詳細に説明したように、本発明はアスコルビン酸に比べはるかに高い活性酸素分解消去作用を有する白金とパラジウムのコロイドを含むものであり、酸化ストレスに対する保護剤、健康増進・維持剤および健康食品として適用され、体内に生じる過剰な活性酸素を積極的に消去するものであり、該活性酸素に起因する各種障害ないしは疾病を効果的に予防するばかりでなく、老化を抑制し、美容効果も高い。また、本発明においては、白金コロイドとパラジウムコロイドとを3:1ないし1:3の特定範囲の混合比で配合することにより、特に高い上記効果を奏するものである。さらに、本発明の酸化ストレスに対する保護剤および健康増進・維持剤は食品またはその補助的な物として経口摂取されるか、または化粧品またはそれに類似する物として塗布適用されるものであり、使用に際して何ら煩わしいことはなく、食事や化粧等の手軽な通常の生活の中での行動により上記の優れた効果を獲得できる。このように、本発明は、食品や化粧品等の形態での使用により、生体に対して多大な悪影響を及ぼす活性酸素を適度に除去するため、病気の予防や健康の維持・増進に非常に有用である。従って、本発明は、活性酸素からの防御機構の加齢等による低下を保護し、人々、特に高齢者の病気の予防、健康増進や維持に大いに貢献するものである。

世界知的所有権機関  
国際事務局

PCT

特許協力条約に基づいて公開された国際出願



<p>(51) 国際特許分類6 C02F 1/461</p>	<p>A1</p>	<p>(11) 国際公開番号 WO99/10286</p> <p>(43) 国際公開日 1999年3月4日(04.03.99)</p>
<p>(21) 国際出願番号 PCT/JP98/02324</p> <p>(22) 国際出願日 1998年5月27日(27.05.98)</p> <p>(30) 優先権データ 特願平9/246060 1997年8月27日(27.08.97) JP</p> <p>(71) 出願人 (米国を除くすべての指定国について) ミズ株式会社(MIZ CO., LTD.)(JP/JP) 〒251-0871 神奈川県藤沢市善行一丁目16番5号 Kanagawa, (JP)</p> <p>(72) 発明者 ; および (75) 発明者 / 出願人 (米国についてのみ) 佐藤文武(SATO, Humitake)(JP/JP) 荒井一好(ARAI, Kazuyoshi)(JP/JP) 柳原紀之(YANAGIHARA, Tomoyuki)(JP/JP) 内藤達也(NAITOH, Tatsuya)(JP/JP) 〒251-0871 神奈川県藤沢市善行一丁目16番5号 ミズ株式会社内 Kanagawa, (JP)</p> <p>(74) 代理人 弁理士 前田 均, 外(MAEDA, Hitoshi et al.) 〒101-0051 東京都千代田区神田神保町一丁目22番地 北信ビル2階 前田・西出国際特許事務所 Tokyo, (JP)</p>		<p>(81) 指定国 CA, CN, JP, KR, MX, US, 欧州特許 (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE).</p> <p>添付公開書類 国際調査報告書</p>
<p>(54)Title: ELECTROLYTIC CELL AND ELECTROLYZED WATER GENERATING DEVICE</p> <p>(54)発明の名称 電解槽および電解水生成装置</p> <p>(57) Abstract An electrolytic cell capable of independently controlling pH and ORP, comprising an electrolysis chamber (113) in which feed water is fed, diaphragms (115, 115) provided on both sidewalls of the electrolysis chamber, and a pair of electrode plates (116, 117) provided inside and outside the electrolysis chamber with the diaphragm provided between them, the electrode plate (116) outside the electrolysis chamber being provided in contact with or via a slight gap from the diaphragm (115).</p> <div data-bbox="893 1260 1380 1890"> </div>		



## (57)要約

pHとORPとを互いに独立して制御できる電解槽であり、被電解原水が導入される電解室（１１３）と、電解室の両側壁に設けられた隔膜（１１５，１１５）と、隔膜を挟んで電解室の内部と電解室の外部とのそれぞれに設けられた電極板対（１１６，１１７）とを有し、電解室の外部の電極板（１１６）が隔膜（１１５）に接触または僅かな隙間を介して設けられている。

PCTに基づいて公開される国際出願のパンフレット第一頁に掲載されたPCT加盟国を同定するために使用されるコード(参考情報)

AL	アルバニア	FI	フィンランド	LK	スリ・ランカ	SI	スロヴェニア
AM	アルメニア	FR	フランス	LR	リベリア	SK	スロヴァキア
AT	オーストリア	GA	ガボン	LS	レソト	SL	シエラ・レオネ
AU	オーストラリア	GB	英国	LT	リトアニア	SN	セネガル
AZ	アゼルバイジャン	GD	グレナダ	LU	ルクセンブルグ	SZ	スワジランド
BA	ボスニア・ヘルツェゴビナ	GE	グルジア	LV	ラトヴィア	TD	チャード
BB	バルバドス	GH	ガーナ	MC	モナコ	TC	ターキー
BE	ベルギー	GM	ガンビア	MD	モルドヴァ	TJ	タジキスタン
BF	ブルキナ・ファソ	GN	ギニア	MG	マダガスカル	TM	トルクメニスタン
BG	ブルガリア	GW	ギニア・ビサウ	MK	マケドニア旧ユーゴスラヴィア	TR	トルコ
BJ	ベナン	GR	ギリシャ		共和国	TT	トリニダード・トバゴ
BR	ブラジル	HR	クロアチア	ML	マリ	UA	ウクライナ
BY	ベラルーシ	HU	ハンガリー	MN	モンゴル	UG	ウガンダ
CA	カナダ	ID	インドネシア	MR	モーリタニア	US	米国
CF	中央アフリカ	IE	アイルランド	MW	マラウイ	UZ	ウズベキスタン
CG	コンゴ	IL	イスラエル	MX	メキシコ	VN	ヴェトナム
CH	スイス	IN	インド	NE	ニジェール	YU	ユーゴスラビア
CI	コートジボアール	IS	アイスランド	NL	オランダ	ZW	ジンバブエ
CM	カメルーン	IT	イタリア	NO	ノルウェー		
CN	中国	JP	日本	NZ	ニュージーランド		
CU	キューバ	KE	ケニア	PL	ポーランド		
CY	キプロス	KG	キルギスタン	PT	ポルトガル		
CZ	チェコ	KP	北朝鮮	RO	ルーマニア		
DE	ドイツ	KR	韓国	RU	ロシア		
DK	デンマーク	KZ	カザフスタン	SD	スーダン		
EE	エストニア	LC	セントルシア	SE	スウェーデン		
ES	スペイン	LI	リヒテンシュタイン	SG	シンガポール		

WO 99/10286

PCT/JP98/02324

## 明細書

### 電解槽および電解水生成装置

#### 技術分野

本発明は、飲料水や点滴液、注射液等に用いて好ましい還元性電解水やその他の電解水を生成するための電解槽および電解水生成装置に関する。

#### 背景技術

水を電気分解して得られるアルカリ性電解水は、胃腸内の異常醗酵や消化不良、下痢、胃酸過多などを抑制するといった医療的效果があることが報告されていたが、その原因については、アルカリ性電解水に含まれるカルシウム、ナトリウム、マグネシウム、カリウム等のミネラル成分が陽イオンとして存在することであると考えられていた。そのため、かかる医療的效果を得るためのアルカリ性電解水は、専ら含有金属イオンとpH値とが制御対象とされ、カルシウム等が添加された水をpHが9程度又はそれ以上に達するまで電気分解を行うことにより生成されていた。

しかしながら、病気は、生体内に生じた活性酸素が生体分子を酸化することにより当該生体分子が損傷を受けることが主な原因であり、こうした活性酸素は、水素イオンとの還元反応によって無毒の水に戻すことができる。そして、この反応をより促進すれば医療的效果が発揮され、そのためには、酸化還元電位（ORP）がマイナスで、絶対値が大きい電解水（たとえばORPが $-300\text{ mV}$ 以下）を用いることが望ましいことが本願出願人の研究により判明した。

ところで、この種の還元性を有する電解水を飲料水、点滴液、注射液、透析液等に使用する場合、pHは極力中性に維持することが望ましいとされる。しかしながら従来の電解水生成装置では、pHが中性で酸化還元電位がマイナス側に小さい電解水を生成することができなかった。すなわち、従来の電解水生成装置で水を電気分解すると、pHとORPとが相関的に変化し、pHを10程度まで大きくするとORPも $-500\text{ mV}$ 程度まで小さくなるが、pHが6～8といった

WO 99/10286

PCT/JP98/02324

中性付近の電解水では、ORPが最小でも-150mV程度にしか低下しなかった。つまり、従来の電解水生成装置ではpHとORPとを互いに独立して制御することができなかった。

#### 発明の開示

本発明は、このような従来技術の問題点に鑑みてなされたものであり、pHとORPとを互いに独立して制御できる電解槽および電解水生成装置を提供することを目的とする。

[1] 上記目的を達成するために、本発明の電解槽は、被電解原水が導入される電解室と、前記電解室内と前記電解室外とのそれぞれに隔膜を挟んで設けられた少なくとも一对の電極板とを有し、前記電解室外の電極板が前記隔膜に接触または僅かな隙間を介して設けられていることを特徴とする。

本発明の電解槽では、電解室内と電解室外とのそれぞれに隔膜を挟んで電極板対が設けられ、当該隔膜の外部に一方の電極板が接触または僅かな隙間を介して設けられている。そして、電解室に原水を流しながら電極板対に電流を流すことで電気分解が行われる。

ここで、隔膜を挟んで設けられた電極板対の間、特に電解室外の電極板と隔膜との間には、隔膜の含水性や電極板と隔膜との間における毛細管現象によって被電解原水が介在するので、両電極板間に電流が流れることになる。

このとき生じる化学反応を、電解室内の電極板をマイナス、電解室外の電極板をプラスとした場合で説明する。

まず電極板対に直流電圧を印加すると、電解室内の陰極板の表面では、



なる反応が生じ、隔膜を挟んだ電解室外の電極板の表面、すなわち当該電極板と隔膜との間においては、



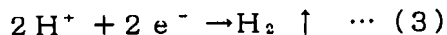
なる反応が生じる。

本発明の電解槽では、隔膜と電解室外の電極板（陽極）とがほぼ接触しているので、その間で生じた上記（2）式の $\text{H}^+$ イオン（実際にはオキシニウムイオン

WO 99/10286

PCT/JP98/02324

H<sub>2</sub>O<sup>+</sup> の形で存在する。)は陽極板で強く反発することになり、隔膜方向へ比較的大きな電氣的力が加わる。これにより、H<sup>+</sup> イオンは隔膜に含蓄されながらここを通過し、その一部が陰極板から電子e<sup>-</sup>を受容して、下記(3)式のとおり水素ガスとなって陰極側の生成電解水中に溶け込む。



これにより、陰極側(すなわち電解室内)で生成される電解水は、通常よりも酸化還元電位(ORP)が低い(ORPがマイナスで、絶対値が大きい電解水、以下、電解還元水ともいう。)となる。

ちなみに、上記隔膜を通過したH<sup>+</sup> イオンの残余は、電解室中のOH<sup>-</sup> イオンと反応して水に戻るため(2H<sup>+</sup> + OH<sup>-</sup> → H<sub>2</sub>O)、電解室で生成される電解還元水のpHは若干中性に近づくことになる。

[2] また、本発明の電解槽において、隔膜および電極板対を少なくとも二対設ければ、電解室内に少なくとも2つの電極板が設けられることになるので、これら同極性の電極板間においても上記(1)式の反応が進行する。したがって、隔膜を挟んで一對の電極板を設けた場合に比べて、単位容積当たりの電解反応面積が増加し、電解効率が向上するとともに電解槽をコンパクトに構成することができる。

また、本発明の電解槽では、隔膜と電解室外の電極板(陽極)とがほぼ接触して設けられ、隔膜と電解室外の電極板との間に介在する水のみが通電媒体となることから、上記(2)式で生じた酸素ガスはそのまま大気中に放出されることになる。したがって、いわゆる無隔膜電解に比べると、生成される電解水中の溶存酸素量が著しく少なくなり、さらに酸化還元電位が低くなる。

これと同時に、上記(2)式右辺のH<sup>+</sup> イオンおよび酸素ガスが、隔膜と電解室外の電極板との間から排出されると、化学平衡の点から(2)式の右方向への反応が活発になる傾向がある。これにより、陰極板から水分子H<sub>2</sub>Oへの電子供与能と、陽極板の水分子H<sub>2</sub>Oから受ける電子受容能とが活性化されるので、長時間の電気分解を行っても通電量が低下することなく、安定した電解水を得ることができる。

本発明の電解槽において、隔膜および電極板対を少なくとも二対設ける場合、

WO 99/10286

PCT/JP98/02324

電解室外に設けられた少なくとも2つの電極板の何れか一つが、第2の電解室に設けられていることがより好ましい。そして、この第2の電解室に被電解原水（必要に応じて電解質を添加しても良い。）を供給し、上述した本来の電解室（以下、便宜的に第1の電解室ともいう。）に被電解原水を流しながら、二対の電極板のそれぞれに電流を流すことで電気分解を行う。

ここで、第1の電解室内の電極板をマイナス、第1の電解室外の電極板をプラスとした場合を例に挙げて説明すると、第2の電解室に設けられた陽極板とこれと対をなす陰極板との間で行われる電気分解については、両電解室に十分な被電解原水が供給されているので、陰極板近傍で生成される電解還元水のpHが上昇するとともにORPも低下し、さらにミネラル成分が凝縮される。

これに対して、他方の陽極板とこれと対をなす陰極板との間で行われる電気分解については、陽極板が設けられた室が大気解放されているので、陰極板近傍で生成される電解還元水のpHはさほど上昇せず、ミネラル成分も変化しないが、上述した理由によりORPは低下する。

一般に、電解水のORPは、pHが高いほど容易に低くすることができるので、大きな還元電位を有する電解水を生成したい場合にはpHを高くすることが有利である。

このように、一つの電解槽内に異なる物性値を有する電解水を生成する電極板対が存在するので、これらの電極板対を必要に応じて適宜制御することで、pHおよびORPを被電解原水の水質（pHおよびORP）の違いに影響されことなくコントロールすることができる。

この場合、被電解原水が導入され隔膜により仕切られた第1の電解室および第2の電解室と、前記第1の電解室と前記第2の電解室とのそれぞれに隔膜を挟んで設けられた少なくとも一対の電極板とを有する第1の電解槽と、前記第1の電解槽の前記第1の電解室で生成された電解水が導入される第3の電解室と、前記第3の電解室内と前記第3の電解室外とのそれぞれに隔膜を挟んで設けられた少なくとも一対の電極板とを有し、前記第3の電解室外の電極板が前記隔膜に接触または僅かな隙間を介して設けられている第2の電解槽とを備えたことを特徴とする電解槽とすることで、pHとORPとの組み合わせの自由度をより高めるこ

WO 99/10286

PCT/JP98/02324

とができる。

[3] 本発明の電解槽には限定されないが、電解槽の逆洗浄方法として、たとえば、電解室内に設けられた電極板の一方に陽極または陰極の何れか一方の電圧を印加するとともに電極板の他方に陽極または陰極の何れか他方の電圧を印加して第1の逆洗浄を行ったのち、電極板の印加電圧極性を反転させて第2の逆洗浄を行うことが好ましい。このとき、特に限定されないが、第1および第2の逆洗浄中に電解室外に設けられた電極板には電圧を印加しないことが好ましい。

逆洗浄の一般的手法は、印加極性を単に反転させ、それまで陰極が印加されてスケールが付着した電極板に陽極を印加することで、その付着したスケールを電気的に溶出させるものである。したがって、上述した本発明の電解槽でもこうした逆洗浄の手法を採用することは可能である。

しかしながら、逆洗浄中においても陰極が印加された電極板にはスケールが付着することになる。上述した本発明の電解槽では、正電解に移行してこの電極板に陽極が印加されたときに、当該電極板には被電解原水が供給されないので、一旦付着したスケールは除去し難い。このため、第1の電解室内に設けられた少なくとも2つの電極板を用いて、この電極板のみに逆洗浄電流を流すことでこれらの電極板に付着したスケールを除去する。

こうすると、第1の電解室外に設けられた電極板にはスケールが付着せず、また、逆洗浄も第1の電解室内に設けられた電極板のみに電流を流すことで行えるので電力が半分で足り、または同じ電流であれば逆洗浄時間を半分に短縮することができる。

[4] 上述した本発明の電解槽は単独でも使用できるが、複数の電解槽と、前記電解槽の各電解室に並列的に原水を導入する給水系と、前記各電解室で生成された電解水を並列的に取り出す取水系とを備えたことを特徴とする電解水生成装置として構成することもできる。

本発明の電解槽および電解水生成装置において、電解室外の電極板は隔膜に接触または僅かな隙間を介して設けられているが、これは隔膜の表面に電極膜を形成することも含む概念である。

本発明の電解槽および電解水生成装置に用いられる隔膜としては、特に限定さ

WO 99/10286

PCT/JP98/02324

れないが、多孔性膜、陽イオン交換膜、陰イオン交換膜などを挙げることができる。要するに、本発明に係る隔膜は、少なくとも水分子が通過できる多孔性と含水性を有するものであればよい。

また、本発明の電解槽および電解水生成装置において、電極板の隔膜に対面する主面に他の導体や半導体を積層することもできる。本発明ではこれらを含めて電極板と称するものとする。

本発明の電解槽および電解水生成装置にて生成された電解水の用途は特に限定されず、飲料用や医療用の他にも医療分野、食品分野、農業分野、工業分野など、幅広い分野に適用することができる。

なお、本発明の電解槽および電解水生成装置により得られる電解水は、酸化還元電位の値がpHに依存しない点に特長があることから、本明細書では、陰極側で生成される電解水をアルカリ性電解水ではなく電解還元水と、陽極側で生成される電解水を電解酸化水ではなく電解酸化水と称することとする。

#### 図面の簡単な説明

- 図1は本発明の第1実施形態を示す断面図、
- 図2および図3は第1実施形態の逆洗浄方法を説明するための断面図、
- 図4は本発明の第2実施形態を示す断面図、
- 図5は本発明の第3実施形態を示すシステム図、
- 図6は本発明の第4実施形態を示す断面図、
- 図7は連続運転時間に対するpH値の変化を示すグラフ、
- 図8は連続運転時間に対するORPの変化を示すグラフ、
- 図9は比較例として用いた従来の電解槽を示す縦断面図、
- 図10は本発明の第4実施形態の具体例を示す縦断面図、
- 図11は本発明の第4実施形態の他の具体例を示す縦断面図、
- 図12は本発明の第5実施形態を示す縦断面図、
- 図13は本発明の第6実施形態を示すシステム図、
- 図14は本発明に係る隔膜および電極の他の例を示す断面図、
- 図15は第2実施形態の変形例を示す断面図である。

WO 99/10286

PCT/JP98/02324

### 発明を実施するための最良の形態

以下、本発明の実施形態を図面に基づいて説明する。

#### [第1実施形態]

図1は本発明の第1実施形態を示す縦断面図であり、本発明の電解槽の基本的構造を示すものである。

本実施形態の電解槽11には、原水を導入する導入口111と生成された電解水を取り出すための導出口112とが形成されており、これら導入口111と導出口112との間に電解室113が形成されている。特に限定はされないが、本例の電解槽11では、ケーシング114の底面に、図示する紙面に対して垂直方向に原水が導入されるように導入口111が形成され、ケーシング114の頂面に、図示する紙面に対して垂直方向に電解水が取水されるように導出口112が形成されている。

また、電解槽11の左右の側壁には多孔性隔膜115が設けられており、この隔膜115の室外のそれぞれに電極板116が接触した状態で設けられている。他方の電極板117は、その主面が一方の電極板116にそれぞれ対面するように電解室113内に設けられている。

これら二対の電極板116、117には、直流電源12が接続されており、隔膜115を挟んで対向する一対の電極板116、117の一方に陽極が、他方の電極板に陰極が印加されるようになっている。例えば、電解室113にて電解還元水を生成する場合には、図1に示されるように、電解室113内に設けられた電極板117に直流電源の陰極が接続され、電解室113外に設けられた電極板116に陽極が接続される。

なお、電解室113にて電解酸化水を生成する場合には、電解室113内に設けられた電極板117に直流電源の陽極を接続し、電解室113外に設けられた電極板116に陰極を接続すれば良い。

本実施形態で用いられる隔膜115は、電解室113に流される水がしみ込みやすく、かつしみ込んだ水が垂れ難い性質のものが好ましい。すなわち、本実施形態の電解槽11では、電解中において隔膜115自体および隔膜115と電極



WO 99/10286

PCT/JP98/02324

板 1 1 6 の僅かな隙間 S に水膜が形成され、この水膜を介して両電極板 1 1 6, 1 1 7 に電流が流れる。したがって、この水膜を構成する水が順次入れ替わることが電解効率を高める上で重要となる。また、隔膜 1 1 5 にしみ込んだ水が、隔膜 1 1 5 と電極板 1 1 6 との間から漏れるとその処理が必要となるため、しみ込んだ水が垂れ落ちない程度の含水性を有することが好ましい。

隔膜 1 1 5 の一例として、骨材がポリエステル不織布またはポリエチレンスクリーン、膜材質が塩素化エチレンまたはポリフッ化ビニリデンと酸化チタンあるいはポリ塩化ビニルであって、厚さが 0.1 ~ 0.3 mm、平均孔径が 0.05 ~ 1.0  $\mu\text{m}$ 、透水量が 1.0  $\text{cc}/\text{cm}^2 \cdot \text{min}$  以下の多孔性膜を例示することができる。

一方、こうした隔膜 1 1 5 を挟んで対向して配置される一対の電極板 1 1 6, 1 1 7 の板間距離は、0 mm ~ 5.0 mm、より好ましくは 1.5 mm である。ここで電極板 1 1 6, 1 1 7 の板間距離が 0 mm とは、たとえば図 1 4 に示されるように隔膜 1 1 5 の両主面のそれぞれに電極膜を直接形成したゼロギャップ電極を用いた場合であり、実質的には隔膜 1 1 5 の厚さ分の距離を有することをいう。ゼロギャップ電極は隔膜 1 1 5 の一方の主面のみに電極を形成しても良い。また、このようなゼロギャップ電極を採用する場合には、電極表面から発生するガスを隔膜 1 1 5 とは反対の背面側へ逃がすための孔または隙間を電極板 1 1 6, 1 1 7 に設けておくことが望ましい。

また、電解室 1 1 3 内に設けられる電極板 1 1 7, 1 1 7 の板間距離は、特に限定されないが、0.5 mm ~ 5 mm、より好ましくは 1 mm である。

このような電解槽 1 1 を用いて電解還元水を生成する場合には、まず、電解室 1 1 3 内に設けられた 2 枚の電極板 1 1 7, 1 1 7 に直流電源 1 2 の陰極 (-) を接続するとともに、電解室 1 1 3 外に設けられた電極板 1 1 6, 1 1 6 に直流電源 1 2 の陽極 (+) を接続し、隔膜 1 1 5 を挟んでそれぞれ対向する二対の電極板 1 1 6, 1 1 7 に電圧を印加する。そして、導入口 1 1 1 から水道水などの水を導入すると、電解室 1 1 3 では水道水の電気分解が行われ、電極板 1 1 7 の表面及びその近傍で、上述した (1) 式の反応が生じる。また、隔膜 1 1 5 を挟んだ電解室 1 1 3 外の電極板 1 1 6 の表面、すなわち当該電極板 1 1 6 と隔膜 1

WO 99/10286

PCT/JP98/02324

15との間においては、上述した(2)式の反応が生じる。

この $H^+$ イオンは、隔膜115に含蓄されながらここを通過し、その一部が陰極板117から電子 $e^-$ を受容して、水素ガスとなって陰極側の生成電解水中に溶け込む。これにより、陰極側(すなわち電解室113内)で生成される電解水は、通常よりも酸化還元電位(ORP)が低い電解還元水となる。

また、隔膜115を通過した $H^+$ イオンの残余は、電解室113中の $OH^-$ イオンと反応して水に戻るため、電解室113で生成される電解還元水のpHは、若干中性に近づくことになる。つまり、pHはさほど高くないがORPが低い電解還元水が得られることになる。このようにして生成された水酸化物イオンを含む電解還元水は、導出口112から供給される。

ところで、水道水を被電解原水として電気分解を続けると、水道水に含まれたカルシウムイオンやマグネシウムイオンが陰極板117の表面に析出し、これがスケールとなって電解効率が低下する原因となる。このため、ある時間電気分解を行ったら陰極板117に析出したスケールを除去する、いわゆる逆洗浄を行うことが行われる。本実施形態の電解槽11についても、こうした逆洗浄をある間隔で実施する。

最も単純な逆洗浄の方法として、それまで印加されていた極性を単に反転させる方法が考えられる。すなわち、上述したアルカリ性電解水を生成する場合についていえば、電解室113内に設けられた2枚の電極板117、117に直流電源12の陽極(+)を接続するとともに、電解室113外に設けられた電極板116、116に直流電源12の陰極(-)を接続し、隔膜115を挟んでそれぞれ対向する二対の電極板116、117に電圧を印加する。これにより、それまで陰極が印加されてスケールが付着した電極板117においては、付着したプラスの金属イオンは、陽極が印加されることで水道水中に溶出し、導出口112から排出されることになる。

本発明の電解槽では、こうした逆洗浄方式も勿論採用することができるが、電解室113外に設けられた電極板116に陰極を印加すると、今度は逆洗浄中に当該電極板116にスケールが析出することになり、図1に示す構造のものでは、次に行われる正電解において、電極板116に析出したスケールを除去するのが

WO 99/10286

PCT/JP98/02324

困難となる。これを続けると、電極板 1 1 6 に析出するスケールが徐々に増加し、電解効率の低下を招くおそれもある。

そこで、本実施形態の逆洗浄は、図 2 及び図 3 に示すように、電解室 1 1 3 内に設けられた 2 枚の電極板 1 1 7、1 1 7 にのみ電圧を印加してスケール除去を行うこととしている。すなわち、まず図 2 に示すように、電解室 1 1 3 内に設けられた 2 枚の電極板 1 1 7、1 1 7 のうちの一方（ここでは左側の電極板 1 1 7）の極性はそのままマイナスとし、他方（ここでは右側の電極板 1 1 7）の極性を反転させてプラスの電圧を印加する。これにより、電解室 1 1 3 内では、2 枚の電極板 1 1 7、1 1 7 間に電流が流れ、プラスの電圧が印加された右側の電極板 1 1 7 に析出したスケールが水道水中に溶出する。

これを一定時間続けたのち、図 3 に示すように、今度は 2 枚の電極板 1 1 7、1 1 7 の印加極性を反転させる。つまり、左側の電極板 1 1 7 にプラス電圧、右側の電極板 1 1 7 にマイナス電圧を印加し、2 枚の電極板 1 1 7、1 1 7 間に電流を流すことで、今度は左側の電極板 1 1 7 に析出したスケールを除去する。

こうした逆洗浄方式を採ることで、逆洗浄時に消費される電力が半分となり、または同じ消費電力を使用するとすれば逆洗浄時間が半分となる。また、逆洗浄時に電解室 1 1 3 外に設けられた電極板 1 1 6 には通電しないので、当該電極板 1 1 6 は専ら陽極電圧のみが印加されることになる。したがって、耐久性能の点から、両極での使用が可能な高価な板材を用いる必要がなく、あるいは貴金属コーティングを施す場合にあっては膜厚を薄くすることができる。

ちなみに、上述した実施形態では電解還元水を生成する場合を例に挙げて本発明の電解槽 1 1 を説明したが、本発明の電解槽 1 1 は電解酸化水を生成する場合にも適用できる。この場合には、電解室 1 1 3 内に設けられた 2 枚の電極板 1 1 7、1 1 7 に直流電源 1 2 の陽極（+）を接続するとともに、電解室 1 1 3 外に設けられた電極板 1 1 6、1 1 6 に直流電源 1 2 の陰極（-）を接続し、隔膜 1 1 5 を挟んでそれぞれ対向する二対の電極板 1 1 6、1 1 7 に電圧を印加すればよい。

そして、導入口 1 1 1 から水道水などの水を導入すると、電解室 1 1 3 では水道水の電気分解が行われ、電極板 1 1 7 の表面及びその近傍で、上記（2）式の

WO 99/10286

PCT/JP98/02324

反応が生じる一方、隔膜115を挟んだ電解室113外の電極板116の表面、すなわち当該電極板116と隔膜115との間の水膜においては、上述した(1)式の反応が生じる。

この $\text{OH}^-$ イオンは、隔膜115に含蓄されながらここを通過し、その一部が陰極板117に電子 $e^-$ を受渡して、酸素ガスとなって陽極側の生成電解水中に溶け込む。これにより、陽極側(すなわち電解室113内)で生成される電解水は、通常よりも酸化還元電位(ORP)が高い電解酸化水となる。

また、隔膜115を通過した $\text{OH}^-$ イオンの残余は、電解室113中の $\text{H}^+$ イオンと反応して水に戻るため、電解室113で生成される電解酸化水のpHは、若干中性に近づくことになる。つまり、pHはさほど低くないがORPが高い電解酸化水が得られることになる。こうして生成された水素イオンを含んだ電解酸化水は、導出口112から供給される。

本実施形態の電解槽11をさらに具体的に説明する。

図1に示す基本的構造を有する電解槽11を用い、pHが7.9、ORPが+473mVの水道水を4リットル/min流し、1枚の面積が $24\text{cm}^2$ の電極板116、117に電圧を印加して14Aの一定電流にて電気分解を行った。

また、隔膜115として、骨材がポリエステル不織布、膜材質がポリフッ化ビニリデンと酸化チタン、厚さが0.12mm、平均孔径が $0.4\mu\text{m}$ 、透水量が $0.3\text{cc}/\text{cm}^2 \cdot \text{min}$ 以下の多孔性膜を用い、電極板116、117の距離は、1mm、電極板117、117の距離は1mmとした。

この結果、生成直後において、 $\text{pH}=9.03$ 、 $\text{ORP}=-550\text{mV}$ の電解還元水が得られた。また、この電解還元水を静置し、5分後、10分後および30分後のpHおよびORPを測定したところ、表1のようになった。

これによれば、電解初期においてpHは9を越えていたが、すぐにpHが下がり $\text{pH}=8$ で安定した。これは、隔膜115と陽極板116との間の水膜で生じた $\text{H}^+$ イオンが隔膜115を通過して電解室113に移動し、当該電解室113内の $\text{OH}^-$ イオンと中和反応することが原因であると考えられる。

WO 99/10286

PCT/JP98/02324

表 1

	電解直後	5 分後	1 0 分後	3 0 分後
p H	9 . 0 3	8 . 1 4	8 . 1 1	8 . 0 2
OR P (mV)	- 5 5 0	- 5 6 2	- 5 7 0	- 5 7 1

[第 2 実施形態]

本発明の電解槽は、図 1 に示す基本的構造を有するが、実施化に際しては種々の形態が考えられる。図 4 は本発明の第 2 実施形態を示す縦断面図であり、図 1 に示す本発明の電解槽 1 1 の基本構成と共通する部材には同一の符号を付してある。

本実施形態の電解槽 1 1 では、電解室 1 1 3 外に設けられた電極板 1 1 6 , 1 1 6 の一方の電極板 1 1 6 (ここでは左側) が、第 2 の電解室 1 1 8 に設けられている点が上記第 1 実施形態と相違している。この第 2 の電解室 1 1 8 は、ケーシング 1 1 4 の一方の側壁に形成され、ここに被電解原水が導入される。この第 2 の電解室 1 1 8 への被電解原水の導入は、通水であっても、単に被電解原水を満たすだけであっても良い。

こうした電解槽 1 1 によれば、右側の電極板対 1 1 6 および 1 1 7 により生成される電解還元水は、既述したように p H をさほど上昇させることなく O R P を特異的にマイナス側に大きくできる。これに対して、左側の電極板対 1 1 6 および 1 1 7 により生成される電解還元水は、p H が大きく O R P もマイナス側に大きくなる。

したがって、本電解槽 1 1 の導出口 1 1 2 からは、これら 2 種類の電解還元水が混合されたものが取水されるので、右側の電極板対 1 1 6 および 1 1 7 と左側の電極板対 1 1 6 および 1 1 7 とのそれぞれに流す電流を制御することで、p H および O R P の組み合わせを任意に調節することができる。

WO 99/10286

PCT/JP98/02324

このことは、特に被電解原水の水質が異なる場合に有効である。たとえば、被電解原水のpHやORPは地域や季節によってそのバランスが大きく変動することが少なくなく、こうした場合に本実施形態の電解槽11を用いれば、pHとORPとのバランスを所望の値に制御することができる。

本実施形態の電解槽11をさらに具体的に説明する。

図4に示す基本的構造を有する電解槽11を用い、pHが7.9、ORPが+473mVの水道水を電解室113に4リットル/min流すとともに、第2の電解室118には1リットル/min流し、1枚の面積が24cm<sup>2</sup>の電極板116, 117に電圧を印加して7Aの一定電流にて電気分解を行った。

また、隔膜115として、骨材がポリエステル不織布、膜材質がポリフッ化ビニリデンと酸化チタン、厚さが0.12mm、平均孔径が0.4μm、透水量が0.3cc/cm<sup>2</sup>・min以下の多孔性膜を用い、電極板116, 117の距離は、1mm、電極板117, 117の距離は1mmとした。

この結果、生成直後において、pH=9.57、ORP=-657mVの電解還元水が得られた。また、この電解還元水を静置し、5分後および10分後のpHおよびORPを測定したところ、表2のようになった。

次に、図4において第2の電解室118に設けられた対の電極板116, 117に流れる電流値を3Aおよび5Aとして、上記と同様の条件で電解水を生成した。この結果を表2に示す。

これによれば、電極板対に流す電流値をそれぞれ適宜調節することにより、所望のpHおよびORPの電解水を生成することができる。

WO 99/10286

PCT/JP98/02324

表 2

電流		電解直後	5分後	10分後
7 A	pH	9.57	9.50	9.46
	ORP	-657	-670	-659
5 A	pH	9.45	9.21	9.15
	ORP	-620	-565	-610
3 A	pH	9.16	8.86	8.80
	ORP	-530	-539	-539

上述した第2実施形態の変形例として、2以上の電解槽を直列的に接続することも考えられる。たとえば図15に示す電解槽11は、一般的な通水式電解槽11A（第1の電解槽）と第1実施形態の電解槽11B（第2の電解槽）とを直列に接続したものである。

第1の電解槽11Aのケーシング114Aの一端には、水道水などの被電解原水が導入される導入口111Aが形成され、また、ケーシング114A内には、隔膜115Aを挟んで対をなす電極板116A、117Aが設けられている。本例では、ケーシング114Aの両側に2対の隔膜115Aおよび電極板対116A、117Aが設けられている。これにより、2つの隔膜115A、115Aの間に電解室113Aが形成されるとともに、隔膜115A、115Aの外側に第2の電解室118A、118Aが形成される。

なお、第2の電解室の下流に位置するケーシング114Aには、当該第2の電

WO 99/10286

PCT/JP98/02324

解室 118A で生成された電解水を系外へ排出するための排出口 118Aa が設けられている。

第 1 の電解槽 11A の下流側には上述した第 1 実施形態（図 1 参照）の電解槽 11B が接続されており、同一部材には同一の符号を付してある。

図 15 に示すように、第 1 の電解槽 11A と第 2 の電解槽 11B とを直列に接続し、この電解槽 11 で ORP が小さい電解還元水を生成すると、まず第 1 の電解槽 11A では pH が大きい（アルカリ性）電解水が生成され、これを被電解原水として第 2 の電解槽 11B に導入すると、当該第 2 の電解槽 11B では主として ORP をマイナス側に大きくすることができる。すなわち、第 1 の電解槽 11A にて pH 調整を実施し、第 2 の電解槽 11B にて ORP の調整を実施することができ、さらに pH と ORP との組み合わせ自由度の高い電解水が得られる。

### 〔第 3 実施形態〕

図 5 は上述した本発明の電解槽 11 を用いて構成した電解水生成装置 1 の実施形態を示すシステム図であり、上述した第 1 又は第 2 実施形態の電解槽 11 が並列的に接続されており、これら電解槽 11 のそれぞれの導入口 111 に被電解原水を供給する給水系 13 が設けられている。

この給水系 13 は、メイン給水配管 131 とここから分岐された複数の分岐給水配管 132 とからなり、メイン給水配管 131 には、被電解原水中の異物を濾過するためのストレーナ 133 が設けられ、先端には手動バルブ 134 が設けられてドレインを構成している。

各分岐給水配管 132 には、減圧弁 135 および電磁弁 136 が設けられ、この先でさらに分岐されて、定流量弁 137 および手動バルブ 138 が設けられている。

一方、並列的に設けられた電解槽 11 の導出口 112 には取水系 14 が設けられている。この取水系 14 は、電解槽 11 のそれぞれの導出口 112 を集約するメイン取水配管 141 と、その先端に設けられた電動バルブ 142 と、このメイン取水配管 141 から分岐されたドレイン配管 143 と、このドレイン配管 143 に設けられた電動バルブ 144 とから構成されている。



WO 99/10286

PCT/JP98/02324

なお、図示は省略するが、各電解槽 11 には図 1 又は図 4 に示す直流電源 12 が接続されている。

こうした電解水生成装置 1 を用いて所望の電解水を生成するには、まずメイン給水配管 131 の先端の手動バルブ 134 を閉じ、各分岐給水配管 132 の手動バルブ 138 を開いておく。そして、メイン給水配管 131 に原水を供給し、各分岐給水配管 132 の電磁弁 136 および取水系 14 の電動バルブ 142 を制御する。

特に限定はされないが、運転方法の一例として、何れか一つの電解槽 11 を順に逆洗浄することが好ましい。つまり、何れか一つの電解槽 11 は常に逆洗浄中であり、残りの電解槽 11 が電解水を生成中であるように制御すると、取水系 14 で取り出される電解水の水質が常に一定となる。

#### [第 4 実施形態]

図 6 は本発明の電解槽の第 4 実施形態を示す断面図であり、図 1 に示す電解槽 11 の基本構成と共通する部材には同一の符号を付してある。本例は、隔膜 115 および電極板 116, 117 が一対のみ設けられている点が第 1 実施形態と相違する。

こうした電解槽 11 を用いても基本的には上述した第 1 実施形態と同様の作用効果を奏するが、本実施形態をさらに具体化して説明する。

実施例 1 として、図 6 に示す基本的構造を有する電解槽を用い、pH が 7.2、ORP が +450 mV の水道水を 4 リットル/min 流し、30 V の電圧を印加して電気分解を行った。両電極板 116, 117 に流れた電流は 4 A (120 W) であった。また、隔膜 115 として、骨材がポリエステル不織布、膜材質がポリフッ化ビニリデンと酸化チタン、厚さが 0.12 mm、平均孔径が 0.4  $\mu$ m、透水量が 0.3 cc/cm<sup>2</sup>・min 以下の多孔性膜を用い、電極板 116, 117 の距離は、1 mm とした。

この結果、pH = 8~9、ORP = -220 mV の電解還元水が得られた。また、この電気分解を 1 時間継続したが、図 7 および 8 に示すように、pH および ORP の値は殆ど変化しなかった（実施例 1 参照）。なお、図 7 に示すように電

WO 99/10286

PCT/JP98/02324

解初期においてpHが9を越える電解水が得られたが、すぐにpHが下がりpH=9で安定した。これは、隔膜115と陽極板116との間の水膜で生じた $H^+$ イオンが隔膜115を通過して電解室113に移動し、当該電解室113内の $OH^-$ イオンと中和反応することが原因であると考えられる。

これに対する比較例1として、図9に示すように電極板116側にも電解室113'を有し、電極板116と隔膜115との距離が大きい(0.5mm)電解槽を作製し、実施例1と同様に、pHが7.2、ORPが+450mVの水道水を4リットル/min流し、12Vの電圧を印加して電気分解を行った。両電極板116, 117に流れた電流は10A(120W)であった。隔膜115は実施例1と同じものを用い、電極板116, 117の距離は1mmとし、隔膜115が中央に位置するようにセットした。

この結果、電解初期には、pH=8~9、ORP=-200mVのアルカリ性の電解水が得られた。しかしながら、この電気分解を1時間継続すると、図7および8に示すように20分経過したところでpHおよびORPが変動し始め、それ以上電気分解できなかった。これは、電解室113'内が電解酸化水で飽和状態となったためと考えられる。

ちなみに実施例2として、実施例1と同じ電解槽を用い、電極板116, 117への印加電圧極性を反転させ、また被電解原水としてpHが7.4、ORPが+350mV、DO(溶存酸素量)が6.4ppmの水道水を用いた以外は、実施例1と同じ条件で電気分解を行った。これを1時間継続したが、pHが6.9、ORPが+560mV、DOが10.0ppmの安定した電解酸化水を得ることができた。

第4実施形態の電解槽を実施するに際しては、種々の形態が考えられ、図10はその一例を示す縦断面図、図11は他の例を示す縦断面図であり、図1に示す本発明の電解槽の基本構成と共通する部材には同一の符号を付してある。

図10に示す電解槽11は、縦断面が直方体形状に形成されたケーシング114を有し、その下端には、紙面に垂直に延在する被電解原水の導入口111(具体的には原水の導入用パイプ)が設けられ、上端には、同じく紙面に垂直に延在する電解水の導出口112(具体的には電解水の導出用パイプ)が設けられてい

WO 99/10286

PCT/JP98/02324

る。

また、この電解槽 11 内には、一对の電極板 116, 117 が固定されており、さらに一方の電極板 116 には隔膜 115 がたとえば一体的に取り付けられている。これら電極板 117 と隔膜 115 との間が電解室 113 となるが、一体的に構成された隔膜 115 と電極板 116 との間に隙間 S が形成され、ここにも水が存在することになる。

電極板 116 および隔膜 115 を一体的に組み立てるとともに、後述するガス室 119 との水密性を確保するために、これら電極板 116 および隔膜 115 の周囲にはパッキン 151 が嵌合されている。また、他方の電極板 117 を電解槽 11 のケーシング 114 に固定するために、当該電極板 117 の周囲にもパッキン 152 が嵌合されている。

特に本実施形態の電解槽 11 では、電解室 113 の外部にガス室 119 が形成されており、電極板 116 側の表面、すなわち隙間 S で生じたガスを当該ガス室 119 へ効率よく集約できるようになっている。「119a」はガス室 119 に放出されたガスを所望の部位へ排出するための排出口である。

ちなみに、隔膜 115 と接触していない電極板 117 の背面にも室 119' が形成されているが、これは必須のものではなく省略することもできるが、電解槽 11 を対称形にすることで陽極と陰極との互換性を高めるために好ましく用いることができる。たとえば、電解還元水と電解酸化水との両電解水が生成できる装置とする場合、電極板 116, 117 への印加回路に極性反転回路を設ければ足りるが、これを設けることができない場合には、図 7 に示す電極板 116 および隔膜 115 のユニットと電極板 117 とを差し替えることで対応することができる。なおこの場合、室 119' の上部に開設された排出口 119a' は不要であるため、プラグ 153 などで閉塞しても良い。

これに対して、図 11 に示す電解槽 11 では円筒状のケーシング 114 が採用されている。また、この円筒形のケーシング 114 に応じて、上下端が開口した円筒形の電極板 116 と、同じくこれに接触するとともに上下端が開口した円筒形隔膜 115 を有し、さらに電解室 113 の中央にはたとえば中実状の電極棒 117 が設けられている。

WO 99/10286

PCT/JP98/02324

電解槽 11 の下端には被電解原水の導入口 111 が設けられ、上端には電解水の導出口 112 が設けられており、導入口 111 から導入された被電解原水は、電極棒 117 と円筒状隔膜 115 との間に形成された円筒状の電解室 113 を通過して電解されたのち、導出口 112 から取り出される。

電解槽 11 の外部には、上述した図 10 に示す例と同じガス室 119 が全周にわたって形成されており、円筒状隔膜 115 と円筒状電極板 116 とで形成された円筒状の隙間 S（ここに水膜が形成される）で生じたガスが集約され、排出口 119a から排出される。

このような円筒状電解槽 11 によっても同じ作用効果が得られる。

#### [第 5 実施形態]

上述した第 1 ～ 第 4 実施形態は、本発明を通水型電解槽に適用した例であったが、本発明はバッチ型電解槽にも適用することができる。図 12 は本発明の電解槽をバッチ型電解槽に応用する際の基本構成を示す概念図であり、図 1 に示す基本構成と共通する部材には同一の符号を付している。この種のバッチ型電解槽によっても目的とする特性、なかでも pH 値に依存することなく酸化還元電位の絶対値が大きい電解還元水または電解酸化水を長時間にわたって生成することができる。

#### [第 6 実施形態]

本発明の電解槽を備えた電解水生成装置は、リアルタイムで電解水を供給する他、貯留タンクに投入した被電解原水を循環することで多量の電解水を生成する場合にも適用することができる。

図 13 は本発明の電解水生成装置の第 6 実施形態を示す図であり、本発明を飲料用として応用したものである。家庭用あるいは業務用として用いられる飲料水の代わりに電解還元水を用いることができるが、この場合、同図に示すように貯水タンク 50 に水道水を溜め、これをポンプ P により本発明の電解水生成装置 1 に導き、上述したような電気分解を行って電解還元水を生成し、これを貯水タンク 50 に戻す。この循環をある時間継続すると、pH が中性に近く、ORP が低い電解還元水が得られる。

より具体的に説明すると、pH が 7.2、ORP が +450 mV、DO が 7.

WO 99/10286

PCT/JP98/02324

0 の水道水 20 リットルを貯水タンク 50 に投入し、第 4 実施形態で説明した電解槽を有する電解水生成装置を用いて 25 分間ポンプを作動させ、貯水タンク 50 内の水を電解水生成装置 1 に循環させながら電気分解を行った。電解水生成装置 1 の生成量は 4 リットル／分、電極板間に流れた電流は 10 A（一定）であった。貯水タンク 50 内に貯留された電解水の pH、ORP（mV）、DO（ppm）を測定したところ、表 3 に示す結果が得られ、洗浄力に影響がある ORP の低い電解水が生成された。

表 3

電解時間	0 分	5 分	10 分	15 分	20 分	25 分
pH	7.20	8.33	8.44	8.85	8.85	8.80
ORP	+450	-250	-330	-367	-420	-450
DO	7.00	2.70	2.60	2.14	2.20	1.76

なお、以上説明した実施形態は、本発明の理解を容易にするために記載されたものであって、本発明を限定するために記載されたものではない。したがって、上記の実施形態に開示された各要素は、本発明の技術的範囲に属する全ての設計変更や均等物をも含む趣旨である。

WO 99/10286

PCT/JP98/02324

### 請求の範囲

1. 被電解原水が導入される電解室と、前記電解室内と前記電解室外とのそれぞれに隔膜を挟んで設けられた少なくとも一對の電極板とを有し、前記電解室外の電極板が前記隔膜に接触または僅かな隙間を介して設けられていることを特徴とする電解槽。
2. 前記隔膜および前記電極板対を少なくとも二対備えたことを特徴とする請求の範囲第1項に記載の電解槽。
3. 前記電解室外の電極板の一方が、第2の電解室に設けられていることを特徴とする請求の範囲第2項に記載の電解槽。
4. 前記電解室内に設けられた電極板に陽極又は陰極の何れか一方の電圧を印加するとともに、前記電解室外に設けられた電極板に陽極又は陰極の何れか他方の電圧を印加する電源回路を有することを特徴とする請求の範囲第1項～第3項の何れかに記載の電解槽。
5. 前記電源回路は、前記電解室内に設けられた電極板の一方に陽極または陰極の何れか一方の電圧を印加するとともに前記電極板の他方に陽極または陰極の何れか他方の電圧を印加して第1の逆洗浄を行ったのち、前記電極板の印加電圧極性を反転させて第2の逆洗浄を行う逆洗浄回路を有することを特徴とする請求の範囲第4項に記載の電解槽。
6. 前記逆洗浄回路は、前記第1および第2の逆洗浄中に、前記電解室外に設けられた電極板に電圧を印加しないことを特徴とする請求の範囲第5項に記載の電解槽。
7. 被電解原水が導入され隔膜により仕切られた第1の電解室および第2の電解室と、前記第1の電解室と前記第2の電解室とのそれぞれに隔膜を挟んで設けられた少なくとも一對の電極板とを有する第1の電解槽と、

前記第1の電解槽の前記第1の電解室で生成された電解水が導入される第3の電解室と、前記第3の電解室内と前記第3の電解室外とのそれぞれに隔膜を挟んで設けられた少なくとも一對の電極板とを有し、前記第3の電解室外の電極板が前記隔膜に接触または僅かな隙間を介して設けられている第2の電解槽とを備え

WO 99/10286

PCT/JP98/02324

たことを特徴とする電解槽。

8. 請求の範囲第1項～第7項の何れかに記載の複数の電解槽と、前記電解槽の各電解室に並列的に原水を導入する給水系と、前記各電解室で生成された電解水を並列的に取り出す取水系とを備えたことを特徴とする電解水生成装置。

9. 被電解原水が導入される電解室と、前記電解室内と前記電解室外とのそれぞれに隔膜を挟んで設けられた少なくとも二対の電極板とを有する電解槽の逆洗浄方法において、前記電解室内に設けられた電極板の一方に陽極または陰極の何れか一方の電圧を印加するとともに前記電極板の他方に陽極または陰極の何れか他方の電圧を印加して第1の逆洗浄を行ったのち、前記電極板の印加電圧極性を反転させて第2の逆洗浄を行うことを特徴とする電解槽の逆洗浄方法。

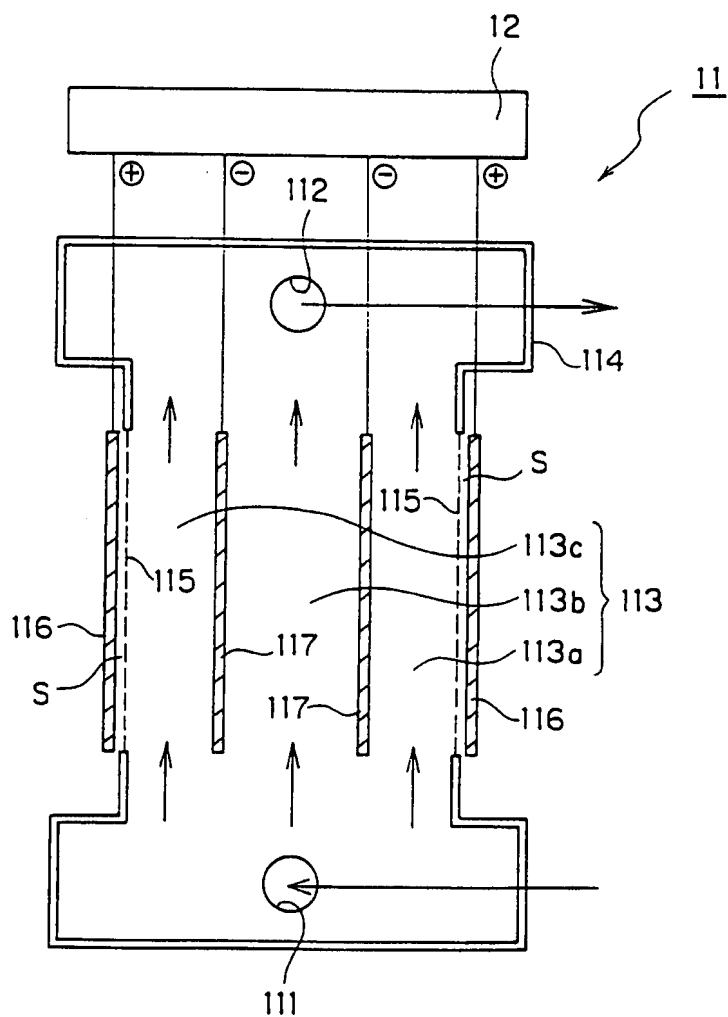
10. 前記第1および第2の逆洗浄中において、前記電解室外に設けられた電極板に電圧を印加しないことを特徴とする請求の範囲第9項に記載の電解槽の逆洗浄方法。

WO 99/10286

PCT/JP98/02324

1 / 13

FIG. 1



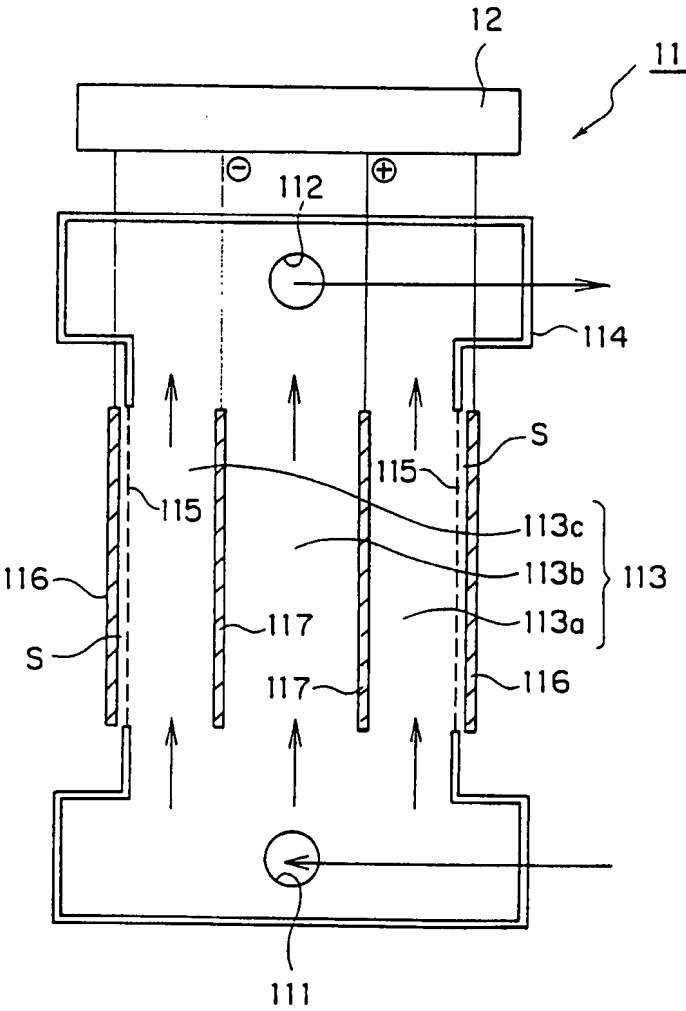


WO 99/10286

PCT/JP98/02324

2 / 13

FIG. 2



WO 99/10286

PCT/JP98/02324

3 / 13

FIG. 3

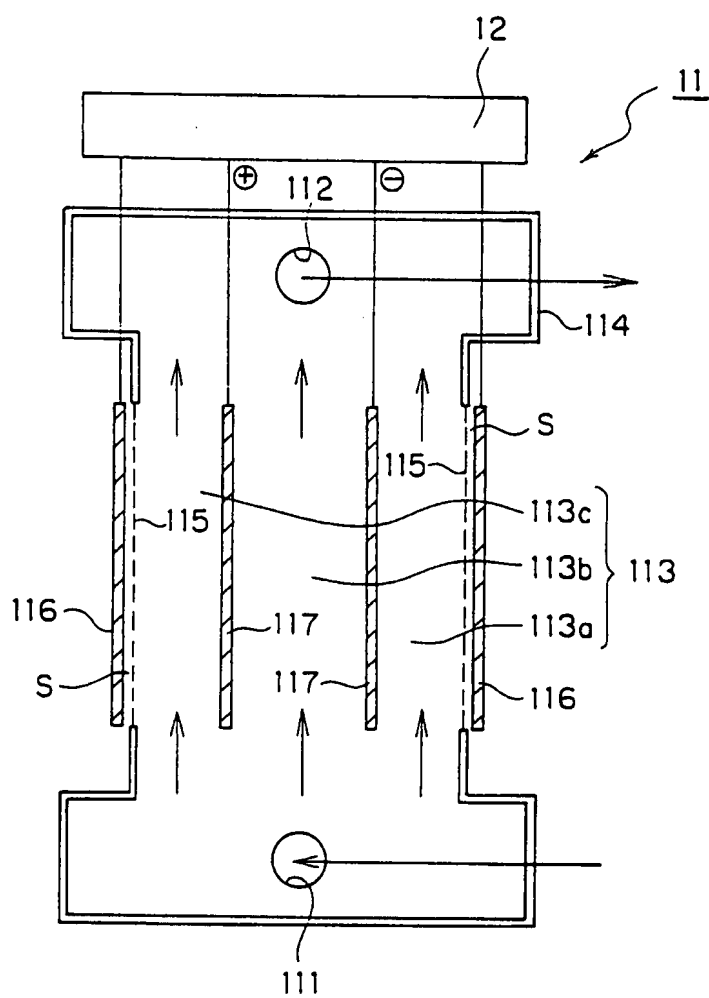


FIG. 4

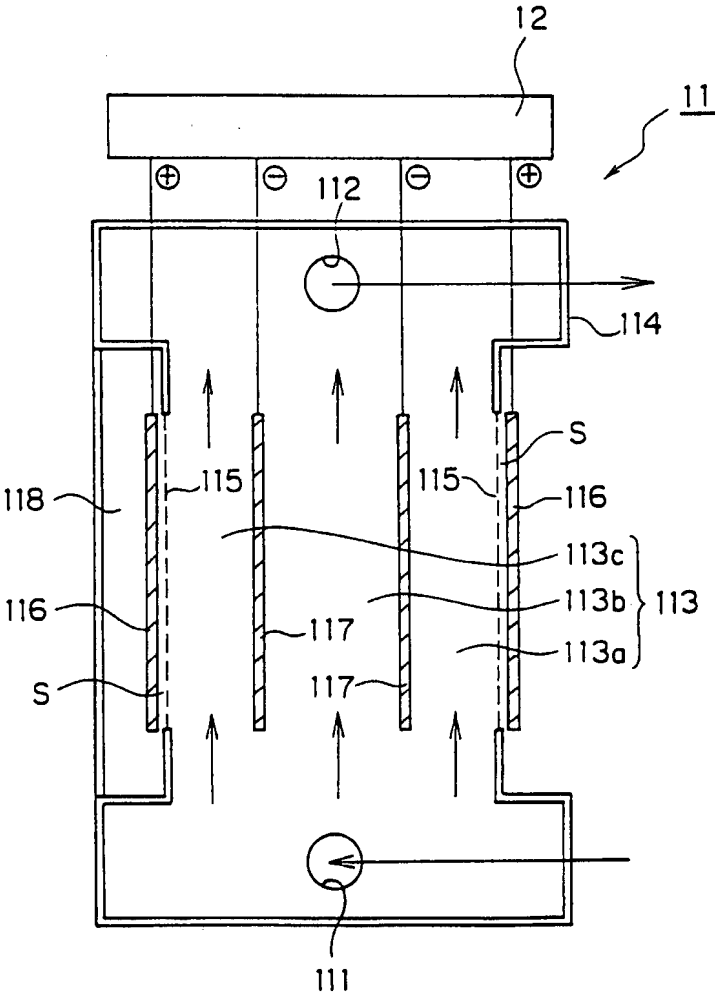
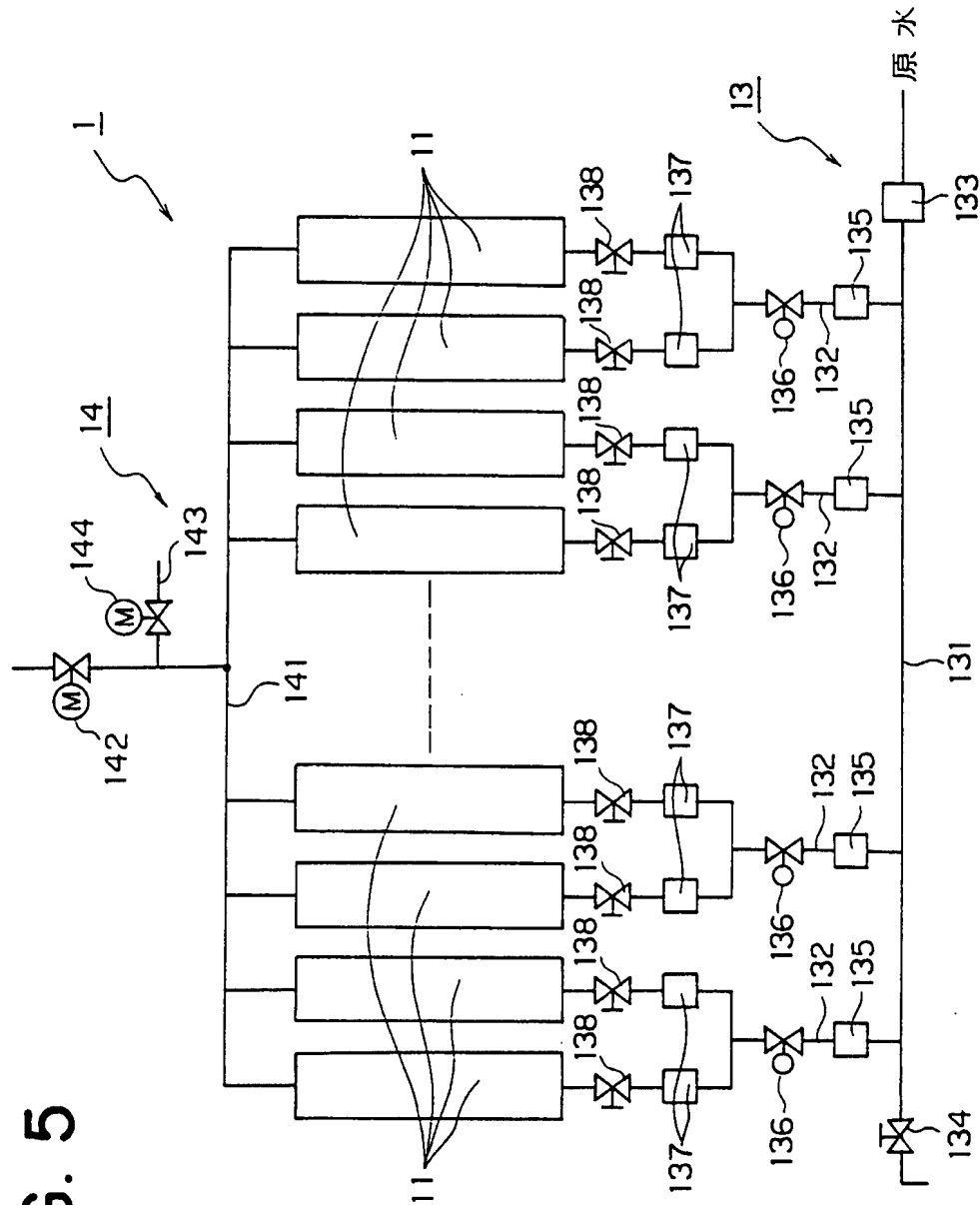


Fig. 5

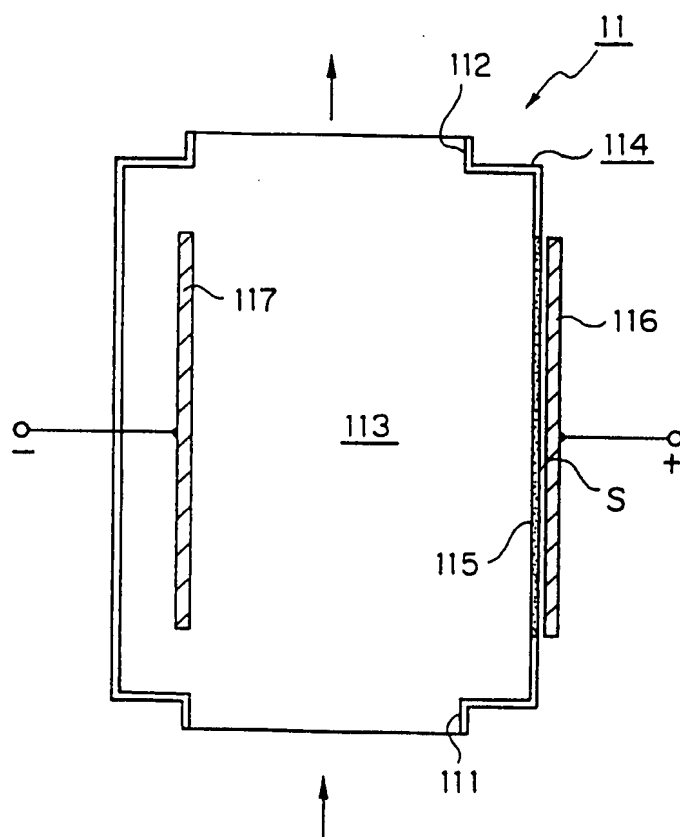


WO 99/10286

PCT/JP98/02324

6 / 13

FIG. 6



WO 99/10286

PCT/JP98/02324

7 / 13

FIG. 7

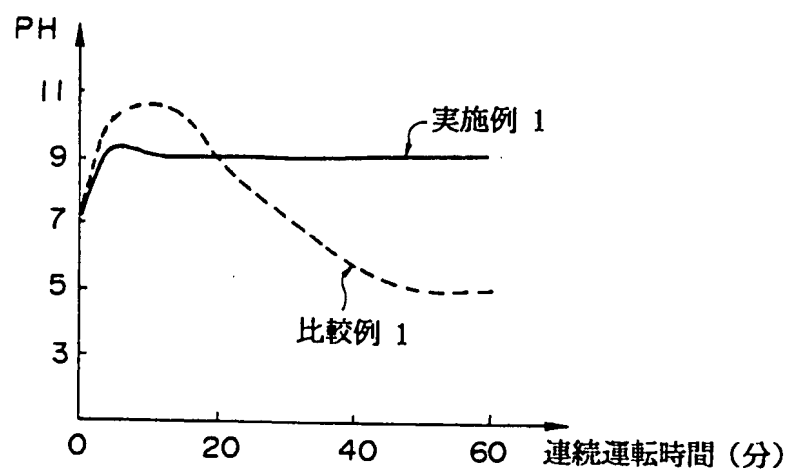
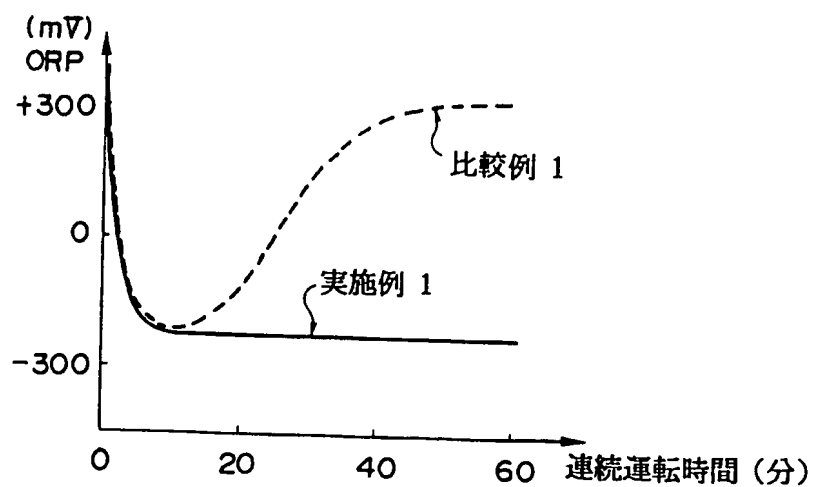


FIG. 8

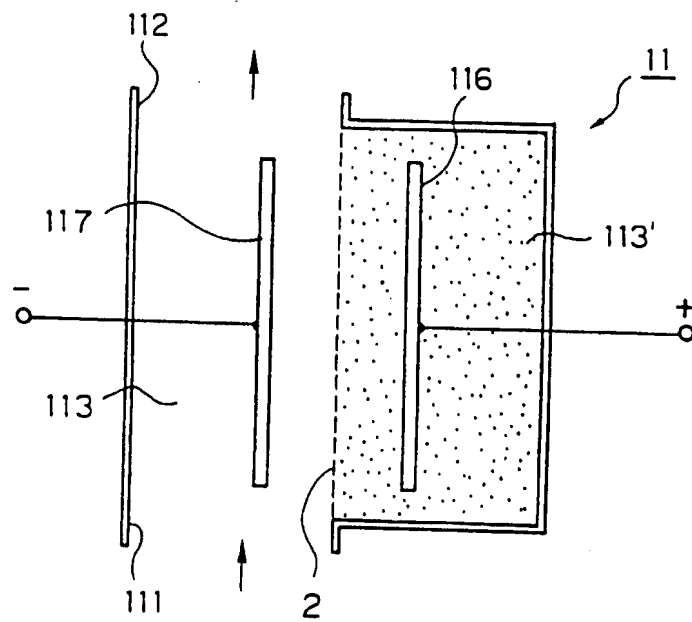


WO 99/10286

PCT/JP98/02324

8 / 13

FIG. 9

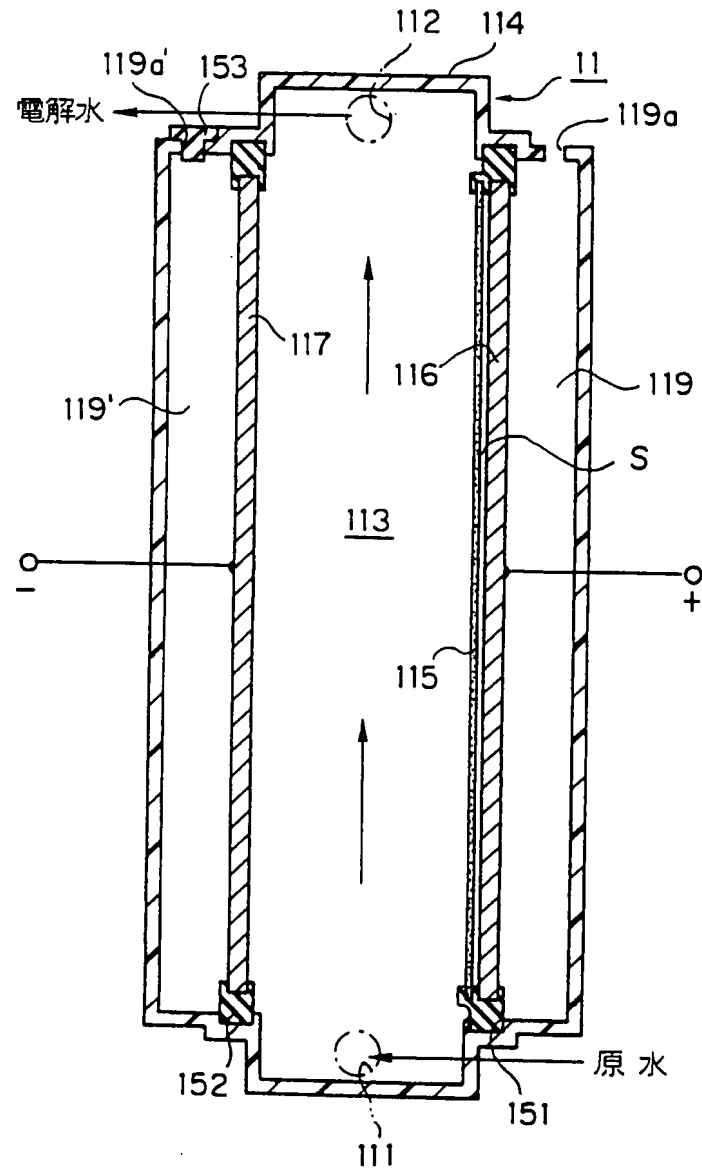


WO 99/10286

PCT/JP98/02324

9 / 13

FIG. 10







WO 99/10286

PCT/JP98/02324

11 / 13

FIG. 12

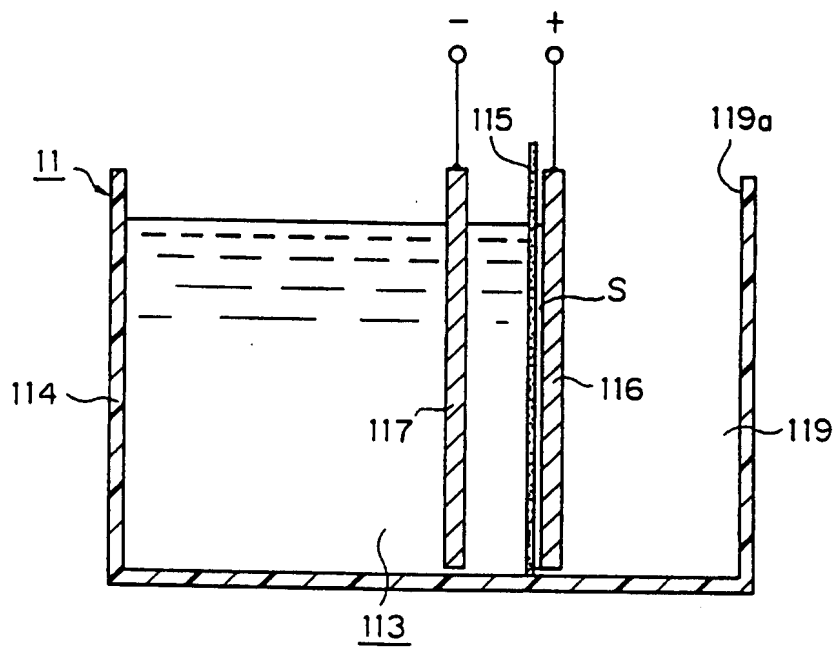
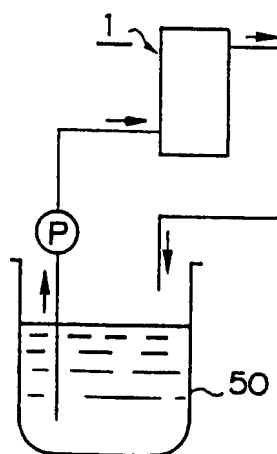


FIG. 13



WO 99/10286

PCT/JP98/02324

12 / 13

FIG. 14

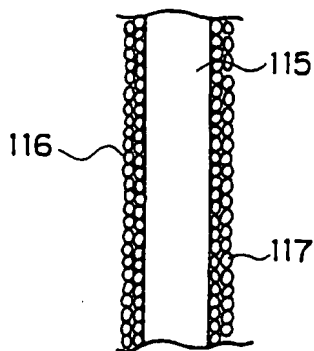
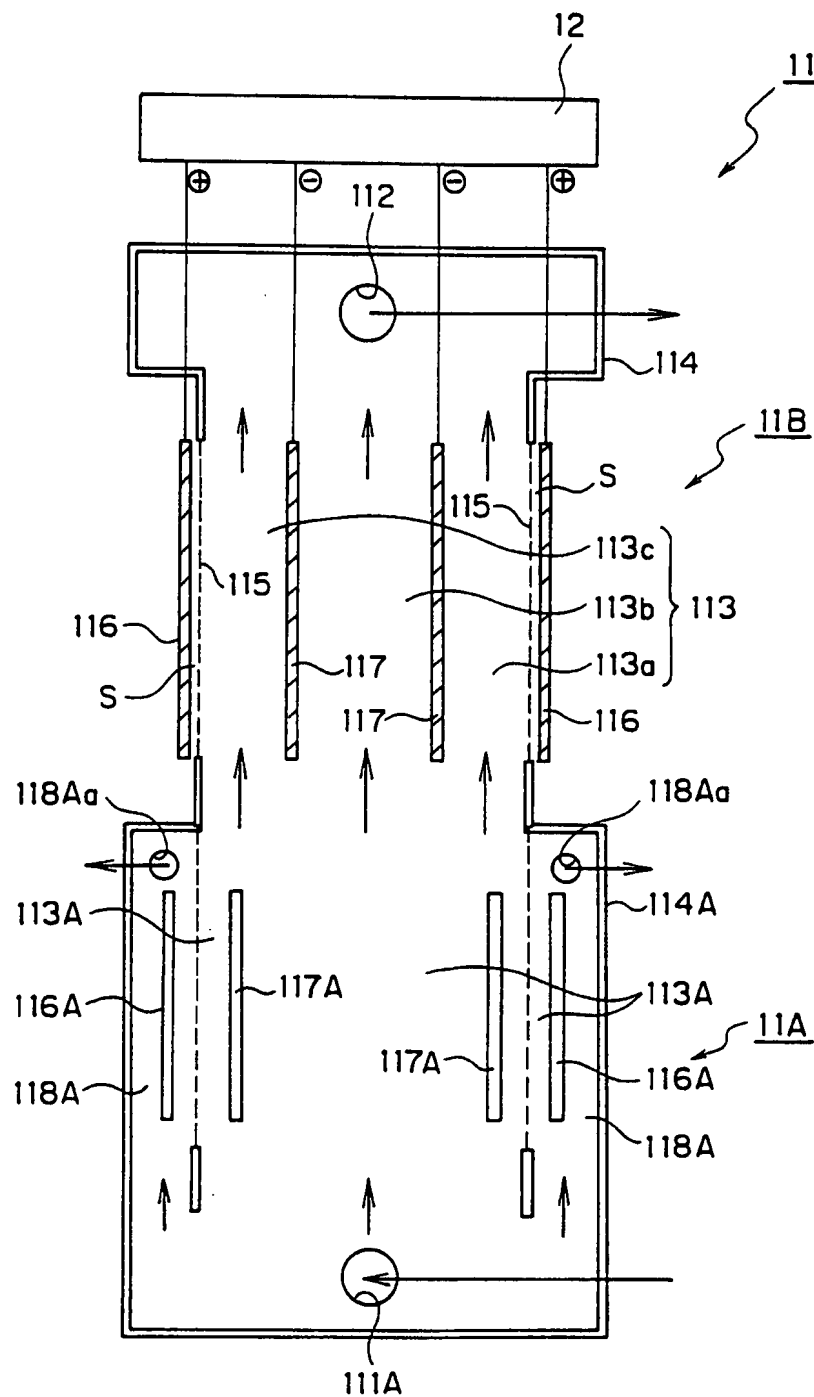


FIG. 15



## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP98/02324

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER  
Int.Cl<sup>6</sup> C02F1/461

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)  
Int.Cl<sup>6</sup> C02F1/46-1/469, C25B1/00-15/08Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched  
Jitsuyo Shinan Koho 1926-1998 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-1998  
Jitsuyo Shinan Kokai Koho 1971-1998

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X Y A	JP, 7-331475, A (Permelec Electrode Ltd.), December 19, 1995 (19. 12. 95), Column 6, lines 32 to 42 ; Fig. 2 & EP, 686709, A2 & US, 5693213, A	<u>1, 4</u> <u>8</u> <u>2, 3, 5-7,</u> <u>9, 10</u>
Y	JP, 8-074082, A (Mitsubishi Chemical Corp.), March 19, 1996 (19. 03. 96), Column 4, lines 21 to 28 ; Fig. 1 (Family: none)	<u>8</u>
A	JP, 9-028769, A (Miz Co., Ltd.), February 4, 1997 (04. 02. 97) (Family: none)	<u>1-10</u>

☐ Further documents are listed in the continuation of Box C.
 ☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:	"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance	"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
"E" earlier document but published on or after the international filing date	"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)	"&" document member of the same patent family
"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means	
"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed	

Date of the actual completion of the international search  
August 3, 1998 (03. 08. 98)Date of mailing of the international search report  
August 11, 1998 (11. 08. 98)Name and mailing address of the ISA/  
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

## 国際調査報告

国際出願番号 PCT/J P 98/02324

## A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl<sup>°</sup> C02F 1/461

## B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl<sup>°</sup> C02F 1/46 - 1/469, C25B 1/00 - 15/08

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報 1926-1998

日本国実用新案公開公報 1971-1998

日本国登録実用新案公報 1994-1998

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

## C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
<u>X</u> <u>Y</u> <u>A</u>	J P 7-331475 A (ペルメレック電極株式会社) 19. 12月. 1995 (19. 12. 95), 第6欄第32-42行, 図2 & E P 686709 A2 & U S 5693213 A	<u>1, 4</u> <u>8</u> <u>2, 3,</u> <u>5-7, 9,</u> <u>10</u>
<u>Y</u>	J P 8-074082 A (三菱化学株式会社) 19. 3月. 1996 (19. 03. 96), 第4欄第21-28行, 図1 (ファミリーなし)	<u>8</u>

☒ C欄の続きにも文献が列挙されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

## \* 引用文献のカテゴリー

「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの

「E」先行文献ではあるが、国際出願日以後に公表されたもの

「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)

「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献

「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの

「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの

「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの

「&amp;」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

03. 08. 98

国際調査報告の発送日

11.08.98

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/J P)

郵便番号 100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

斎藤 克也



4 D

9344

電話番号 03-3581-1101 内線 3421

国際調査報告

国際出願番号 PCT/J P 98/02324

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
<u>A</u>	J P 9-028769A (ミズ株式会社) 4. 2月. 1997 (04. 02. 97) (ファミリーなし)	<u>1-10</u>